UEBER DIE

PARACYMOL-β-SULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

CARL CRATZ

AUS BIEBRICH BEI WIESBADEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Seinen Eltern

in

dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Ueber die Paracymol-β-Sulfonsäure.

Vom Benzol C_6H_6 leiten sich Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel $C_{10}H_{14}$ durch Anlagerung von, 4 Kohlenstoffatome enthaltenden, Seitenketten in grosser Menge ab. Fasst man nach Claus[1]) diejenigen dieser Kohlenwasserstoffe, welche die Methyl- und Propylgruppe enthalten, mit dem gemeinsamen Namen von „Cymolen" zusammen, so kommt man zu sechs isomeren Cymolen:

Drei enthalten die Normalpropylgruppe und drei die Isopropylgruppe. Von diesen sechs sind bis vor Kurzem nur zwei bekannt gewesen und zwar die beiden Paraverbindungen.

Herr Prof. Ad. Claus hat in Gemeinschaft mit den Herren Hansen[2]) und Stüsser[3]) die noch fehlenden Cymole mit dem Normalpropylrest dargestellt, und bezeichnet sie als Orthocymol und Metacymol, dem entsprechend, die noch nicht bekannten, den Isopropylrest enthaltenden mit Orthoïsocymol und Metaïsocymol.

---

[1]) Berl. Ber. 1880, pag. 896.
[2]) ibidem, pag. 897.
[3]) ibidem, pag. 899.

Die Darstellung des Orthocymols geschah nach der Fittig'schen Methode aus Orthobromtoluol und Propylbromid in absolut ätherischer Lösung durch Einwirkung von Natrium. Das Metacymol wurde auf dieselbe Weise aus Metabromtoluol gewonnen.

Um nun den Charakter der neuen Kohlenwasserstoffe dem schon längst bekannten Paracymol gegenüber festzustellen, liess Herr Prof. Ad. Claus zunächst sulfoniren mit reinem Schwefelsäurehydrat und fand, dass bei **beiden** Kohlenwasserstoffen **stets zwei** Sulfonsäuren gebildet wurden; dasselbe ist für das Paraïsocymol von Jacobsen schon früher nachgewiesen worden (vergl. Berl. Ber. 1879, pag. 431.)

Auf freundliche Veranlassung des Herrn Prof. Ad. Claus versuchte ich nun, dasselbe beim Paramethylnormalpropyl-Benzol zu erreichen. Letzteres war aus Römisch Kümmelöl dargestellt, besass den Siedepunkt 175° C. und wurde aus der chemischen Fabrik des Hrn. Kahlbaum in Berlin bezogen.

Ich fand nun in der That, dass sich beim Behandeln des Cymols mit chemisch reiner, concentrirter Schwefelsäure in gewöhnlicher Zimmertemperatur **stets zwei** Sulfonsäuren bilden; d. h. neben der bis jetzt bekannten Paracymolsulfonsäure, welche ich nach dem Vorgang von Claus[1]) mit dem Zeichen α belege, immer noch, wenn auch in geringer Menge, eine zweite Paracymol-β-

---

[1]) Berl. Ber. 1880, pag. 901.

sulfonsäure entsteht. Steigert man beim Sulfoniren die Temperatur, so entsteht letztere in grösserer Menge, was wohl seinen Grund darin hat, dass aus der α-Säure beim Erhitzen die β-Säure gebildet wird.

Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass durch günstig eingehaltene Bedingungen, nach der einen oder anderen Seite, diese oder jene Säure in vorwiegenderem Maasse gebildet wird.

Diese Beobachtungen veröffentlichte Herr Prof. A d. Claus [1]) in den Berliner Berichten unter der Ueberschrift „Paracymol und Schwefelsäure", von Claus und Cratz.

Dem gegenüber bemerkten zwei Italiener, Paternó und Spica [2]), dass sie diese Untersuchungen bereits ausgeführt und das Studium derselben in der Gazz. chim. IX, 433 angekündigt hätten. Spica schreibt in diesem Bericht, er habe neben dem bekannten Barytsalz mit 3 Molekülen Wasser ein cymolsulfonsaures Barytsalz mit 4 Molekülen rein dargestellt. Die Ankündigung sei übersehen worden. Herr Spica hat nun allerdings in seinen älteren citirten Arbeiten von einem zweiten cymolsulfonsauren Barytsalz gesprochen, welches in geringer Menge entsteht, aber viel **schwerer löslich** ist, als das gewöhnliche mit 3 Mol. Wasser. Da nun das Barytsalz, welches ich dargestellt habe, **weit leichter löslich** ist, als das schon länger bekannte, so konnte man doch nicht gut annehmen, dass ich das oben erwähnte Salz des Hrn. Spica in Arbeit hätte.

---

[1]) Berl. Ber. 1880, pag. 901.

[2]) Berl. Ber. 1880, pag. 1871.

Darstellung der Sulfonsäuren.

Versuch I.

10 Gr. Cymol vom Siedepunkt 175° C. wurden mit 50 Gr. chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure der Zimmertemperatur ausgesetzt. Schon beim Zusammengiessen wirkt die Schwefelsäure sofort ein, und färbt den Kohlenwasserstoff bräunlich roth. Die Lösung wurde öfter geschüttelt, letzteres musste 2—3 Tage lang geschehen, bis die Flüssigkeit endlich homogen erschien. Die Masse wurde in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, diese Flüssigkeit dann mit Thierkohle entfärbt und mit chemisch reinem kohlensauren Baryt neutralisirt. Der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt wurde abfiltrirt, ausgewaschen und die fast klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Das schwerlösliche Barytsalz krystallisirte in den bekannten schönen perlmutterglänzenden, hexagonalen Blättchen aus, während beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge schliesslich eine zähe, leimartige Masse zurückblieb. Die Ausbeute stellte sich ungefähr so:

Krystallisirtes Salz 6—7 Gr., nichtkrystallisirtes Salz $\frac{1}{2}$—1 Gr. Dieser Versuch befriedigte mich nicht, da ja die Ausbeute an nicht krystallisirtem leicht löslichem Salz eine kaum nennenswerthe war.

Versuch II.

10 Gr. Cymol wurden mit 50 Gr. chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure im Oelbade während 3 Stunden auf 140—160° C. erhitzt.

Von diesem Verfahren stand ich jedoch gleich wieder ab; denn da sich bei der hohen Temperatur eine schwarze, syrupartige Masse bildet, welche beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt, so war klar, dass die Temperaturgrenze überschritten sein musste.

Versuch III.

10 Gr. Cymol wurden mit 50 Gr. chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade 6—8 Stunden lang erhitzt. Das Gefäss, worin sich das Gemisch von Cymol und Schwefelsäure befand, war mit einem Rückflusskühler versehen, um das Entweichen der Cymoldämpfe zu verhindern; die Lösung des Cymols in der Schwefelsäure erfolgte ziemlich rasch; die Flüssigkeit färbte sich allmälig braunroth. Das Erwärmen wurde unter öfterem Schütteln so lange fortgesetzt, bis die Masse vollkommen homogen erschien.

Dieselbe bildete eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht erstarrte; der Geruch des Kohlenwasserstoffes war nach der Auflösung vollständig verschwunden.

Die Flüssigkeit wurde jetzt in dünnem Strahle in eine grosse mit Wasser gefüllte Schale gegossen. Das Erwärmen wurde durch beständiges Umrühren verhindert; dabei trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere dunklere eine concentrirtere Lösung

der Sulfonsäure ist. Das braunrothe Gemisch wurde durch Thierkohle vollständig entfärbt, von letzterer abfiltrirt und die klare Lösung mit chemisch reinem, kohlensaurem Baryt neutralisirt. Der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt wurde abfiltrirt, ausgewaschen und die fast klare farblose Lösung der sulfonsauren Barytsalze zur Krystallisation auf dem Wasserbade langsam eingedampft.

Beim Erkalten setzte sich am Boden der Schale zuerst eine Kruste von schön perlmutterglänzenden, hexagonalen Blättchen ab, welches sich beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge wiederholte. Dieses Salz hat einen **herben bitteren** Geschmack. Beim vollständigen Eindampfen der Mutterlauge restirte eine zähe leimartige, gelblich weisse Masse, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Im feuchten Zustande zieht sie Fäden, über Schwefelsäure getrocknet, lässt sie sich zu einem staubigen Pulver zerreiben; Das Salz hat einen **angenehmen süssen** Geschmack.

Die gleiche Erscheinung finden wir bei den Barytsalzen der Nitrobenzoësäure; das leicht lösliche orthonitrobenzoësauren Barytsalz hat einen süssen, während das Barytsalz der Metanitrobenzoësäure einen bittern Geschmack besitzt.

Obwohl die Ausbeute, welche ich bei diesem Versuch III erhielt, eine ziemlich befriedigende war, so stellte ich doch noch drei Versuche an, um die Salze im Grossen darzustellen.

Ausbeute des schwer löslichen Salzes 5—6 Gr.

Ausbeute des leicht löslichen Salzes 1½—2 Gr.

Versuch IV.

Es wurden 100 Gr. Cymol mit 500 Gr. chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaction verlief sehr langsam, so dass ich, bis die Flüssigkeit homogen erschien, beinahe drei Tage erhitzen musste; dabei blieb eine theerartige Schmiere zurück, welche durch Thierkohle gar nicht zu reinigen war.

Versuch V.

50 Gr. Cymol wurden mit 250 Gr. reiner concentrirter Schwefelsäure zusammen gebracht und auf dem Wasserbade erhitzt. Hier bekam ich auch die oben erwähnte Schmiere wieder.

Versuch VI.

Beim Zusammenbringen von 30 Gr. Cymol und 150 Gr, reiner concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade erhielt ich ebenfalls keine besseren Resultate. Ich ersah nun daraus, dass das Sulfoniren am zweckmässigsten mit **kleinen** Mengen zu machen sei, und beschränkte mich daher auf Versuche in der Art des unter III beschriebenen Verfahrens.

Es wurden 5—6 Flaschen mit grossem Boden und engen Hälsen, welche mit Aufsteigröhren versehen waren, jede mit 10 Gr. Cymol und 50 Gr. chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure gefüllt und in der bei Versuch III angegebenen Weise behandelt. Dadurch war also der Nachweis geliefert, dass beim Sulfoniren des Paramethylnormalpropyl-Benzol **stets zwei** Sulfonsäuren entstehen

und ferner ist dadurch, dass die β-Säure, je nachdem in höherer Temperatur oder in der Kälte sulfonirt wird, in **grösserer oder geringerer** Menge erhalten werden kann, die Annahme ausgeschlossen, letztere stamme von einer Verunreinigung her, während das **wohl sicher für die Säure Paterno's gilt,** die ich bei Anwendung **meines reinen** Cymols **nie** erhalten habe.

Spica[1]) beschreibt in seiner letzten Mittheilung nicht weniger als drei Salze, oder eigentlich zwei Salze und ein Gemenge, und behauptet, dass das von uns untersuchte paracymol-β-sulfonsaure Barytsalz keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch, eine Verunreinigung sei. Die Darstellung führt er folgendermassen aus.

Cymol vom Siedepunkt 179° C. und Schwefelsäuremonochlorhydrin lässt er auf einander wirken und erwärmt dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Darauf wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die Salzlösung lässt er fraktionsweise krystallisiren und findet, dass sich nicht nur das bisher bekannte Barytsalz bildet, sondern noch ein Gemisch von Verbindungen.

Dieses Gemisch kann nun mit meinem hier untersuchten, leicht löslichen Barytsalz nicht identisch sein, da sich ausser der Bildung von cymoldisulfonsaurem Baryt, welcher jedoch sehr leicht durch viel absoluten Weingeist in Flocken ausgeschieden wird, lediglich **nur zwei** Sulfonsäuren bilden, die eine mit dem schwer löslichen, längst bekannten Barytsalz, und die andere, welche das neue leicht lösliche Barytsalz bildet.

[1]) Berl. Ber. 1881, pag. 651.

Nachdem nun das leicht lösliche Salz von dem schwer löslichen durch wiederholte fraktionsweise Krystallisation getrennt und durch absoluten Alkohol gehörig gereinigt war, wurden folgende Analysen gemacht. Das Barytsalz der β-Säure kann, wie oben angegeben, aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Im feuchten Zustande bildet es eine zähe, leimartige Masse, welche sich zu Fäden ziehen lässt; Beim Trocknen über Schwefelsäure geht es in eine gelbliche hornartige Masse über, welche sich zu einem staubigen Pulver zerreiben lässt. Mit dem so erhaltenen Präparat wurde die Krystallwasserbestimmung vollzogen.

I) Wasserbestimmung des leicht löslichen Barytsalzes.

0,752 Gr. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes verloren bei 150° C. 0,063 Gr. H_2O, berechnet man dieses auf Procente, so ergeben sich:

8,37% H_2O d. h. 3 Mol. Wasser.

Nach der Theorie berechnet, erfordern 3 Mol. H_2O: 8,75% H_2O.

2) Wasserbestimmung.

0,700 Gr. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes verloren bei 150° C. 0,05 Gr. Wasser, berechnet man dieses auf Procente, so ergeben sich: 8,428% H_2O, d. h. 3 Mol. H_2O.

Nach der Theorie berechnet erfordern 3 Mol. H_2O: 8,75% H_2O.

Barytbestimmungen.

1) Bestimmung des leicht löslichen Salzes.

0,689 Gr. des bei 150° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes wurden mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure geglüht. Dabei lieferten 0,689 Gr. 0,286 Gr. $BaSO_4$.

Auf Ba berechnet ergibt sich 0,168 Gr. Ba.

Auf Procente berechnet 24,38% Ba.

Nach der Theorie berechnen sich 24,332% Ba.

Mithin hat das leicht lösliche Barytsalz die Formel

$$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O.$$

2) Bestimmung.

0,641 Gr. des bei 150° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes wurden mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen und heftig geglüht. Dabei lieferten 0,641 Gr. dieses Salzes 0,264 Gr. SO_4Ba.

Auf Ba berechnet ergeben sich 0,1552 Gr. Ba und dieses entspricht 24,212% Ba.

Des Vergleiches wegen lasse ich hier eine Wasser- und eine Barytbestimmung folgen des

Paracymol-α-sulfonsauren Baryts.

Dieses Salz der α-Säure, welches auf die oben angegebene Weise erhalten wurde, krystallisirt, wie gesagt, in schönen perlmutterglänzenden, hexagonalen Blättchen. Diese wurden fein zerrieben, über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und zur Analyse benutzt.

1) Wasserbestimmung.

0,546 Gr. des schwer löslichen Salzes verloren bei 150° C. getrocknet 0,047 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 8,60% H_2O, d. h. 3 Mol. H_2O. Nach der Theorie berechnen sich 8,75% H_2O für 3 Mol. H_2O.

2) Barytbestimmung des schwer löslichen Salzes.

0,200 Gr. des bei 100—150° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes wurden mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure geglüht. Dabei lieferten 0,200 Gr. Salz; 0,082 Gr. SO_4Ba. Auf Ba berechnet 0,04825 Ba. Auf Procente berechnet 24,12% Ba. Nach der Theorie berechnen sich 24,332% Ba. Mithin haben beide Salze die Formel:

$$(C_{10}H_{13}SO_3)_2.$$

Löslichkeitsbestimmung beider Salze.

Die Löslichkeitsbestimmung des paracymol-α-sulfonsauren Baryt's wurde nochmals, weil die vorliegenden Angaben ziemlich schwanken*), gemacht. Eine beliebige Menge des schwer löslichen Barytsalzes wurde in nicht allzuviel kaltem Wasser, welches ungefähr die Zimmertemperatur 20° C. hatte, gelöst und unter lebhaftem Schütteln so viel Salz zugesetzt, bis ein bedeutender Ueberschuss ungelöst blieb. Das Ganze blieb dann drei Tage stehen und darnach wurden $10^{ccm.}$ der Flüssigkeit in einer gewo-

*) Vergl. Handwörterb. II. 909 (2,5—2,8 Gr.), ferner Berl. Ber. XI, 2050: Jacobsen (2,204 Gr. bei 14° C.). Kraut, Ann. Chem. 192, 225 (1,95 bei 12° C.). Beilstein, Berl. Ber. VI, 1182 (2,50 Gr. bei 16° C. in 100 Theilen löslich.)

genen Schale zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft. Nach dem Erkalten wurde die Schale sammt Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Dabei wurden gefunden 0,232 Gr. schwer lösliches Barytsalz als Rückstand aus $10^{ccm.}$ Wasser bei 20° Zimmertemperatur. Demnach sind in 100 Theilen 2,32 Gr. des Salzes gelöst.

Die Bestimmung der Löslichkeit für das β-sulfonsaure Barytsalz ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, insofern die Darstellung einer gesättigten Lösung mehr als unsicher ist. Bei einer ausgeführten Bestimmung, wobei die Lösung ganz dünnflüssig war und entschieden nicht gesättigt, erhielt ich 14,53 Gr. leicht lösliches Salz auf 100 Th. Wasser bei 20° Zimmertemperatur. Bei einer zweiten Bestimmung der etwas weiter eingedampften Lösung erhielt ich 24,75 Gr. auf 100 Th. Wasser bei 20° Zimmertemperatur, allein auch diese Lösung war entschieden noch nicht gesättigt, weil die gesättigte Lösung eine syrupartige dicke Flüssigkeit ist, die beim Bewegen gleich erstarrt.

Die beiden cymolsulfonsauren Bleisalze

wurden den Barytsalzen ähnlich gewonnen durch Neutralisation der Cymolsulfonsäuren mit chemisch reinem kohlensauren Blei. Das ausgeschiedene schwefelsaure Blei wurde abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation auf dem Wasserbade eingedampft.

Das Salz der α-Säure krystallisirt in prachtvoll glänzenden Blättchen. — Das Bleisalz der β-Säure dagegen konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es bildet nach fortgesetztem Eindampfen eine zähe, leimartige Masse, und über Schwefelsäure getrocknet lässt es sich zu staubigem Pulver zerreiben.

Die Löslichkeitsbeziehungen beider Salze sind ungefähr dieselben, wie die der Barytsalze.

Paracymol-β-sulfonsaures Blei.

I. Wasserbestimmung.

0,552 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten und zu staubigem Pulver zerriebenen Bleisalzes der β-Säure verloren bei 150° C. 0,041 Gr. H_2O.

Auf Procente berechnet 7,42% H_2O, d. h. 3 Mol. H_2O.

Nach der Theorie erfordern 3 Mol. H_2O: 7,87% H_2O.

II. Wasserbestimmung.

0,287 Gr. Bleisalz der β-Säure verloren bei 150° C. 0,021 Gr. H_2O.

Auf Procente berechnet 7,32% = 3 Mol. H_2O.

Die Theorie verlangt 7,87% H_2O für 3 Mol. H_2O.

I. Bleibestimmung.

Die aus der obigen Wasserbestimmung I. nach Abzug des Wassergehaltes bleibenden 0,511 Gr. des trockenen Salzes hinterliessen nach vorsichtigem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure an schwefelsaurem Blei 0,242 Gr.

Auf Blei berechnet 0,165 Gr. Pb.

Auf Procente berechnet 32,28% Pb.

Nach der Theorie ergeben sich 32,67% Pb.

II. Bleibestimmung.

0,266 Gr. Bleisalz der β-Säure hinterliessen nach dem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure 0,126 Gr. schwefelsaures Blei.

Auf Blei berechnet 0,0864 Gr. Pb.

Auf Procente berechnet 32,32% Pb.

Nach der Theorie 32,85% Pb.

Mithin ist die Formel des Salzes:

$$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O.$$

Paracymol-β-sulfonsäure.

Zuerst stellte ich dieselbe aus dem leicht löslichen Barytsalze dar, indem ich den Baryt mit verdünnter Schwe-

felsäure genau ausfällte. Da man aber immer einen Ueberschuss entweder von Schwefelsäure, oder von nicht ausgefälltem Baryt erhält, je nachdem man zu wenig oder zu viel Schwefelsäure hinzugiesst, so kam ich von dem obigen Verfahren ab und stellte die Säure aus dem leicht löslichen Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in dessen wässrige Lösung dar.

Das leicht lösliche Bleisalz der β-Säure wurde in Wasser gelöst und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Das ausgeschiedene Schwefelblei wurde abfiltrirt und die klare Flüssigkeit zur Krystallisation auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure bildet die eingetrocknete Masse körnig erscheinende Krystallaggregate, die aus Blättchen zu bestehen scheinen.

Auf Platinblech erhitzt schmilzt die Säure und verbrennt ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die Säure ist sehr hygroscopisch und in jedem Verhältniss in H_2O löslich. In Aether ist sie unlöslich, in Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt die Säure als eine ölige Masse zurück, die nach kurzer Zeit zu einem durchaus krystallinischen Brei erstarrt. Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle liegt bei 130 bis 131° C. (uncorr.) Während der Schmelzpunkt der entwässerten α-Sulfonsäure bei 220° C. (uncorr.) von mir gefunden wurde.

Ueber den Schmelzpunkt der Cymol-α-sulfonsäure finde ich nur eine Angabe von Fittica aus dem Jahre 1874 (Berl. Ber. VII.

1361), wonach die Säure erst, wenn sie über eine Temperatur von 270° C. erhitzt wird, unter Zersetzung und Schwärzung schmelzen soll. Es kann diese Angabe nur auf einem Irrthum beruhen und bezieht sich wahrscheinlich auf ein Salz derselben. Zur Kenntniss der α-Säure möchte ich nur noch anführen, dass dieselbe aus wässriger Lösung in tafelförmigen Krystallen sich ausscheidet, genau wie das von Jacobsen (Berl. Ber. XI, 1060) für die Krystallisation aus schwefelsäurehaltiger Lösung angegeben ist. Die Krystalle lassen sich schon dem Aeusseren nach sofort von den Formen der β-Säure unterscheiden. Sie enthalten, wie schon von Jacobsen constatirt ist, 2 Mol. H_2O und schmelzen in diesem bei 78—79° C. Die bei 110° C. entwässerte Säure schmilzt, wie oben erwähnt, bei 220° C. (uncorr.)

Die Ausbeute an β-Sulfonsäure ist beim Einhalten der richtigen Bedingungen bei der Sulfonirung eine ziemlich grosse: 200 Gr. Cymol, mit chemisch reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, lieferten in der Regel ungefähr 20 Gr. freie Säure, d. h. also etwa 10%.

Paracymol-β-sulfonsaures Natron.

Die in Wasser gelöste β-Säure wurde mit chemisch reinem kohlensaurem Natron neutralisirt und diese Lösung auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Das Natronsalz krystallisirt in wenig glänzenden mikroskopischen Blättchen, welche jedoch wenig regelmässig erscheinende Aggregate bilden. In Wasser sind dieselben leicht löslich. Zwei Krystallwasserbestimmungen ergaben folgende Resultate.

1) 0,116 Gr. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Natronsalzes verloren bei 200° C. 0,008 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 6,89% H_2O, d. h. 1 Mol. H_2O.

2) 0,237 Gr. verloren bei 200° C. 0,017 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 7,17% H_2O, d. h. 1 Mol. H_2O.

Nach der Theorie berechnen sich für 1 Mol. 7,09% H_2O.

Zwei Natronbestimmungen ergaben folgende Resultate:

1) Es wurden 0,389 Gr. entwässertes Salz mit concentrirter Schwefelsäure geglüht; dabei hinterliessen diese 0,116 Gr. Na_2SO_4. Auf Na berechnet 0,0375 Gr. Na. Auf Procente berechnet 9,64% Na.

2) 0,780 Gr. hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,234 Gr. Na_2SO_4. Auf Na berechnet 0,0758 Gr. Na. Auf Procente berechnet 9,71% Na.

Die Theorie verlangt 9,74% Na. Mithin hat dieses Salz die Formel:

$$C_{10}H_{13}SO_3Na + H_2O.$$

Paracymol-β-sulfonsaures Kali.

Die Paracymol-β-sulfonsäure wurde in Wasser gelöst und mit chemisch reinem kohlensauren Kali neutralisirt und diese Lösung auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Das Kalisalz krystallisirt sehr schön in glänzenden, gelblichen mikroskopischen Blättchen. Die Löslichkeit in Wasser ist wie die des Natronsalzes. Die Krystallwasserbestimmungen ergaben folgende Resultate:

1) 0,251 Gr. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Kalisalzes verloren bei 200° C. 0,016 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 6,37% H_2O, d. h. 1 Mol. H_2O.

2) 0,512 Gr. verloren bei 200° C. 0,034 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 6,63% H_2O, d. h. 1 Mol. H_2O.

Nach der Theorie berechnen sich für 1 Mol. H_2O 6,66% H_2O.

Die Kaliumbestimmungen ergaben nunmehr:

1) 0,341 Gr. entwässertes Salz wurden mit concentrirter Schwefelsäure geglüht; dabei hinterliessen diese 0,113 Gr. K_2SO_4 auf K berechnet ergeben sich also 0,0507 Gr. K. Auf Procente berechnet 14,86% K.

2) 0,684 Gr. hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,234 Gr. K_2SO_4, auf K berechnet 0,1049 Gr. K. Auf Procente berechnet 15,33% K.

Nach der Theorie 15,50% K. Mithin hat dieses Salz die Formel:

$$C_{10}H_{13}SO_3K + H_2O.$$

Paracymol-β-sulfonsaures Kupfer.

Die in Wasser gelöste β-Paracymolsulfonsäure wurde mit chemisch reinem kohlensauren Kupfer behandelt und die Lösung auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft.

Es krystallisirt in mikroskopisch kleinen hexagonalen grünen Blättchen, welche sehr leicht in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Zwei Krystallwasserbestimmungen ergaben folgende Resultate:

1) 0,118 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten leicht löslichen Kupfersalzes verloren bei 190° C. 0,040 Gr. H_2O. Dabei geht es von seiner hellgrünen Farbe in schwarzgrüne über. Auf Procente berechnet 3,38% H_2O = 1 Mol. H_2O.

Nach der Theorie berechnen sich für 1 Mol. H_2O 3,54% H_2O.

2) 0,354 Gr. verloren bei 190° C. 0,120 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 3,39% H_2O = 1 Mol. H_2O.

Nach der Theorie berechnen sich für 1 Mol. H_2O 3,54% H_2O.

Zwei Kupferbestimmungen ergaben Folgendes.

1) Bei vorsichtigem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure hinterliessen 0,324 Gr. entwässertes Salz 0,052 Gr. CuO. Auf Cu berechnet 0,041 Gr. Cu. Auf Procente berechnet 12,65% Cu.

2) 230 Gr. hinterliessen mit Salpetersäure erhitzt 0,037 Gr. CuO. Auf Cu berechnet 0,029 Gr. Cu. Auf Procente berechnet 12,99% Cu.

Nach der Theorie berechnen sich 12,93% Cu. Mithin hat dieses Salz die Formel:

$$(C_{10}H_{13}SO_3)_2\,Cu + H_2O.$$

Paracymol-β-sulfonsaurer Kalk.

Die in Wasser gelöste Paracymol-β-sulfonsäure wurde mit chemisch reinem kohlensauren Kalk neutralisirt und die klare Lösung auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Das Salz verhält sich in seinen physikalischen Eigenschaften dem Barytsalz der β-Säure sehr ähnlich.

Es konnte wie jenes auch nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bildet im feuchten Zustande eine leimartige Masse. Ueber Schwefelsäure getrocknet lässt es sich zu einem gelblichen, staubigen Pulver zerreiben.

Zwei Wasserbestimmungen lieferten folgende Resultate.

1) 0,248 Gr. des über Schwefelsäure bis zum concentrirten Gewicht getrockneten Kalksalzes verloren bei 170—180°C. — bei welcher Temperatur es sich zu bräunen anfing — 0,017 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 6,85% H_2O = 2 Mol. H_2O.

2) 0,499 Gr. verloren bei 170—180° C. 0,034 Gr. H_2O. Auf Procente berechnet 6,81% H_2O = 2 Mol. H_2O.

Nach der Theorie berechnen sich für 2 Mol. H_2O 6,89% H_2O.

Kalkbestimmung.

0,278 Gr. entwässertes Salz mit concentrirter Schwefelsäure geglüht ergaben 0,084 Gr. $CaSO_4$. Auf Ca berechnet 0,024 Ca. Auf Procente berechnet 8,63% Ca.

Nach der Theorie berechnen sich 8,23% Ca. Mithin hat dieses Salz folgende Formel:

$$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O.$$

Paracymol-β-sulfonchlorid.

Das Barytsalz der Paracymol-β-sulfonsäure wurde in offener Schale mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, und letzteres so lange hinzugesetzt, als noch eine Einwirkung stattfand. Die Masse nimmt, indem sie bei der Reaction Wärme entwickelt, eine breiartige Consistenz an. Nachdem ein Ueberschuss über die berechnete Menge an Phosphorpentachlorid hinzugefügt war, wurde die Masse mit absolutem Aether ausgezogen und diese Lösung von dem ungelöst gebliebenen abgegossen.

Nach der langsamen Verdunstung des Aethers auf dem Wasserbade restirte eine braun gefärbte ölige Flüssigkeit, die einen holunderblüthenartigen Geruch besitzt. In Wasser ist sie unlöslich; in Aether und Alkohol löst sie sich jedoch leicht auf. Bei allen Versuchen, die ich angestellt, um das Chlorid zur Krystallisation zu bringen, erhielt ich das braune Oel.

Paracymol-β-sulfamid.

Dieses habe ich durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Paracymol-β-sulfonchlorids erhalten. Es scheidet sich dabei sofort Chlorammonium aus, während das Amid in Lösung bleibt. Nach dem Verdunsten des Aethers restirte ein wenig gelb gefärbtes Oel, welches sich beim Stehen über Schwefelsäure braun färbte und nicht krystallisirte. In kaltem Wasser ist das Amid unlöslich, in heissem Wasser ist es nach längerem Kochen etwas löslich, scheidet sich aber auch aus dieser Lösung wieder als Oel aus. In Aether und Alkohol löst es sich, konnte aber nie krystallinisch erhalten werden.

Einwirkung von Salpetersäure auf Paracymol-α-sulfonsäure.

Da ich bei der Darstellung der β-Sulfonsäure grosse Mengen der gewöhnlichen α-Sulfonsäure als Nebenprodukt — d. h. eigentlich als Hauptprodukt — erhalten hatte, so habe ich mit der letzteren einige vorläufige Versuche angestellt über die Einwirkung von Salpetersäure, namentlich um Aufschluss zu erhalten, ob einerseits Nitroverbindungen erhalten werden können, und ob andererseits die glatte Oxydation zu Sulfoterephtalsäure gelingt. Meine Versuche haben noch zu keinem entschiedenen Resultat geführt: Eine lebhafte Einwirkung der Salpetersäure erfolgt schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade; es scheinen aber in Folge einer complicirten Reaction verschiedene Produkte nebeneinander gebildet zu werden, deren eingehendere Untersuchung im hiesigen Laboratorium fortgesetzt wird.

Zum Schlusse meiner Arbeit erlaube ich mir einer angenehmen Pflicht nachzukommen, indem ich meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. Dr. A. Claus und Hofrath Dr. L. v. Babo für die mir während meiner Studienzeit im hiesigen Laboratorium stets in freundlichster Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Freiburg i. B., im September 1881.

C. Cratz.